

RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP8262709**Publication date:** 1996-10-11**Inventor:** SHIMADA ATSUFUMI; SANO KIMIYASU; ENDO MASAYUKI;
BESSHO NOBUO**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**Classification:****- International:** G03F7/022; C08F2/46; C08F2/54; G02F1/1333; G03F7/033;
G03F7/039; H01L21/312; G03F7/022; C08F2/46; G02F1/13;
G03F7/033; G03F7/039; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/022;
C08F2/46; G02F1/1333; G03F7/033; G03F7/039; H01L21/312**- european:****Application number:** JP19950065454 19950324**Priority number(s):** JP19950065454 19950324**Report a data error here****Abstract of JP8262709**

PURPOSE: To obtain the radiation sensitive resin composition capable of easily forming a pattern like thin film sensitive to radiation and high in resolution and yet superior in various performances, such as insulation property, flatness, heat resistance, hardness, and transparency. **CONSTITUTION:** This composition comprises (A) 100 pts.wt. of an alkali-soluble resin comprising (a) a 5-50wt.% constituent derived from an unsaturated carboxylic acid and/or its acid anhydride, (b) a 10-90wt.% constituent derived from a radically polymerizable compound having an epoxy group, (c) a 10-70wt.% constituent derived from another monoolefinic unsaturated compound, and (d) a 3-30wt.% constituent derived from a conjugated diolefinic unsaturated compound, and (B) 5-100 pts.wt. of a 1,2-quinonediazido compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-262709

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/022			G 03 F 7/022	
C 08 F 2/46	MD T		C 08 F 2/46	MD T
G 02 F 1/1333	5 0 5		G 02 F 1/1333	5 0 5
G 03 F 7/033			G 03 F 7/033	
7/039	5 0 1		7/039	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-65454

(22)出願日 平成7年(1995)3月24日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 鶴田 篤文

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 佐野 公康

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 感放射線性を有し、解像度が高く、しかも、絶縁性、平坦性、耐熱性、硬度、透明性の諸性能に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、(A)

(a) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物に由来する構成成分5~50重量%、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成成分10~90重量%、(c) その他のモノオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分10~70重量%、および(d) 共役ジオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分3~30重量%からなるアルカリ可溶性樹脂100重量部と、(B) 1,2-キノンジアジド化合物5~100重量部とが含有されてなることを特徴とする。

11

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物に由来する構成成分5～50重量%、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成成分10～90重量%、(c) その他のモノオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分10～70重量%、および(d) 共役ジオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分3～30重量%からなるアルカリ可溶性樹脂100重量部と、(B) 1, 2-キノンジアジド化合物5～100重量部とが含有されることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

{0001}

【産業上の利用分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する、さらに詳しくは、電子部品に用いられる保護膜等を形成するための材料、特に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の層間絶縁膜を形成するための材料として好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】一般に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品においては、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面を平坦化するための平坦化膜、電気的絶縁を保つための絶縁膜等が設けられている。また、薄膜トランジスタ（以下、「TFT」と記す。）型液晶表示素子や集積回路素子においては、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が設けられている。

【0003】しかして、従来知られている電子部品用の熱硬化型絶縁膜形成用の材料を用いて例えば層間絶縁膜を形成する場合には、必要とするパターン形状の層間絶縁膜を得るために工程数が多く、しかも、十分な平坦性を有する層間絶縁膜が得られない、という問題があつた。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、感放射線性を有し、解像度が高く、しかも、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性等の諸性能に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明の感放射線性樹脂組成物は、(A) (a) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物に由来する構成成分5～50重量%、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成成分10～90重量%、(c) その他のモノオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分10～70重量%、および(d) 共役ジオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分3～30重量%からなるアルカリ可溶性樹脂100重量部と、(B) 1, 2-キノ

10

20

ンジアジド化合物5～100重量部とが含有されてなることを特徴とする。

【0006】以下、本発明の感放射線性樹脂組成物について具体的に説明する。本発明の感放射線性樹脂組成物は、特定のアルカリ可溶性樹脂よりなる（A）成分と、1, 2-キノンジアシド化合物よりなる（B）成分とを必須の成分として含有するものである。

【0007】<(A)成分> (A)成分である特定のアルカリ可溶性樹脂は、不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物よりなる単量体(a)と、エポキシ基を有するラジカル重合性化合物よりなる単量体(b)と、その他のモノオレフィン系不飽和化合物よりなる単量体(c)と、共役ジオレフィン系不飽和化合物よりなる単量体(d)とよりなる単量体を、例えば溶媒中でラジカル重合することにより得られる。

〔0008〕单量体(a)である不饱和カルボン酸および/または不饱和カルボン酸無水物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸；これらのジカルボン酸の無水物が挙げられる。これらのうち、好ましいものとして、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸無水物等が挙げられる。

【0009】単量体(b)であるエポキシ基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、 α -エチルアクリル酸グリシル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシル、アクリル酸-3, 4-エポキシブチル、メタクリル酸-3, 4-エポキシブチル、アクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、メチルグリシジルメタクリレート、 α -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル等が挙げられる。これらのうち、好ましいものとして、メタクリル酸グリシル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、メチルグリシジルメタクリレート等が挙げられる。

【0010】单量体(c)であるその他のモノオレフィン系不饱和化合物の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート等のメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルア

クリレート、ジシクロベンタオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレート等のアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルエステル；ステレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルトルエン、 p -メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリラミド、メタクリラミド、酢酸ビニル等が挙げられる。これらのうち、好ましいものとして、メチルメタクリレート、ジシクロベンタニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ステレン等が挙げられる。

【0011】単量体(d)である共役ジオレフィン系不飽和化合物の具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソブレン、2, 3-ジメチルブタジエン、1, 4-ジメチルブタジエン等が挙げられ、これらの中では、1, 3-ブタジエンを好適に用いることができる。

【0012】単量体の重合に用いられる重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤を使用することができ、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレノニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレノニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、 t -ブチルペルオキシバレート、1, 1'-ビス-(t -ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物；過酸化水素等を挙げることができる。また、過酸化物を重合開始剤として使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせてレドックス型の開始剤として使用してもよい。アルカリ可溶性樹脂の分子量およびその分布は、当該感放射線性樹脂組成物が後述する有機溶剤に均一に溶解することができる限り、特に限定されるものではない。

【0013】単量体の重合に用いられる重合溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル

等のジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。これらの中では、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエステル類；エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；エチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類を、各単量体の溶解性および重合反応時にゲルが発生しない点で好適に用いることができる。

【0014】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、第3成分としてその他のモノオレフィン系不飽和化合物よりなる単量体(c)を特定の範囲の割合で共重合することにより、樹脂中のエポキシ基と不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物との反応を抑制し、重合系がゲル化することを防止し、更に、得られる樹脂の機械的特性や、現像液として用いられるアルカリ水溶液に対する溶解性を調整することができる。

【0015】本発明においては、アルカリ可溶性樹脂における単量体(a)に由来する構成成分の割合は、5～50重量%、好ましくは7～40重量%とされる。この割合が5重量%未満の場合には、当該樹脂はアルカリ水溶液に溶解しにくいものとなるため、現像処理において、放射線の照射部分を十分に除去することが困難となる。一方、この割合が50重量%を超える場合には、得られる樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解度が過大なものとなるため、現像処理において、放射線の未照射部分が溶解することによる膜減り現象が生ずる。

【0016】アルカリ可溶性樹脂における単量体(b)に由来する構成成分の割合は、10～90重量%、好ましくは20～80重量%とされる。この割合が10重量%未満の場合には、当該感放射線性樹脂組成物より得られる薄膜の耐熱性および耐溶剤性が十分なものとならない。一方、この割合が90重量%を超える場合には、当該樹脂の保存安定性が不十分なものとなる。

【0017】アルカリ可溶性樹脂における単量体(c)に由来する構成成分の割合は、10～70重量%、特に

好ましくは20~50重量%である。この割合が10重量%未満の場合には、重合反応中にゲル化が起こりやすくなつて目的とする当該樹脂を得ることが困難となる。一方、この割合が70重量%を超える場合には、当該樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性が低いものとなつたり、当該感放射線性樹脂組成物から得られる薄膜の耐熱性が不十分なものとなつたりすることがある。

【0018】アルカリ可溶性樹脂における単量体(d)に由来する構成成分の割合は、3~30重量%、特に好ましくは5~15重量%とされる。このような割合で単量体(d)に由来する構成成分が含有されることにより、解像度が高く、平坦性に優れた薄膜を形成することができる。この割合が3重量%未満の場合には、解像度が高く、しかも十分な平坦性を有する薄膜を得ることが困難である。一方、この割合が30重量%を超える場合には、当該樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性が低いものとなつたり、当該感放射線性樹脂組成物から得られる薄膜の耐熱性が不十分なものとなる。

【0019】<(B)成分>1, 2-キノンジアジド化合物としては、1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド等を挙げることができる。

【0020】これらの具体例としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾ

フェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；2, 3, 4, 2', 6'-ベンタヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2', 6'-ベンタヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のベンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒド

ロキシフェニル) - 3 - フェニルプロパン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、1, 1, 3 - トリス (2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - フェニルプロパン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ピスフェノール - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ピスフェノール - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、ピス (2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ピス (2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビインデン - 5, 6, 7, 5', 6', 7' - ヘキサノール - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビインデン - 5, 6, 7, 5', 6', 7' - ヘキサノール - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 2, 4 - トリメチル - 7, 2', 4' - トリヒドロキシフラバン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 2, 4 - トリメチル - 7, 2', 4' - トリヒドロキシフラバン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル等の (ポリヒドロキシフェニル) アルカンの 1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。これらの 1, 2 - キノンジアジド化合物は単独でまたは 2 種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0021】(B) 成分の使用割合は、(A) 成分 100 重量部に対して 5 ~ 100 重量部、好ましくは 10 ~ 50 重量部である。この割合が 5 重量部未満の場合には、放射線の照射によって生成する酸量が少ないため、放射線の照射部分と未照射部分との現像液となるアルカリ水溶液に対する溶解度の差が小さく、バターニングが困難となる。また、エポキシ基の反応に関与する酸の量が少なくなるため、十分な耐熱性および耐溶剤性が得られない。一方、この割合が 100 重量部を超える場合には、短時間の放射線の照射では、未反応の (B) 成分が多量に残存するため、前記アルカリ水溶液への不溶化効果が高すぎて現像することが困難となる。

【0022】<その他の成分> 本発明の感放射線性樹脂組成物においては、上記の (A) 成分および (B) 成分の他に、必要に応じて、感熱性酸生成化合物よりなる (C) 成分、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物よりなる (D) 成分、エポキシ樹脂よりなる (E) 成分および界面活性剤よりなる

(F) 成分を含有させることができる。

【0023】上記 (C) 成分である感熱性酸生成化合物は、耐熱性や硬度を向上させるために用いることができる、その具体例としては、フッ化アンチモン類が挙げられ、市販品としては、サンエイド SI - L 80、サンエイド SI - L 110、サンエイド SI - L 150 (以上、三新化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。

【0024】(C) 成分の使用割合は、(A) 成分のアルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して 0 ~ 50 重量部、特に 10 ~ 30 重量部であることが好ましい。この割合が 50 重量部を超える場合には、析出物が発生し、バターニングが困難となる。

【0025】上記 (D) 成分である少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物としては、単官能 (メタ) アクリレート、2 官能 (メタ) アクリレートまたは 3 官能以上の (メタ) アクリレートを好適に用いることができる。単官能 (メタ) アクリレートとしては、市販品として、例えばアロニックス M - 101、同 M - 111、同 M - 114 (以上、東亜合成化学工業 (株) 製)、AKAYARAD TC - 110S、同 TC - 120S (以上、日本化薬 (株) 製)、V - 158、V - 2311 (以上、大阪有機化学工業 (株) 製) 等を挙げることができる。2 官能 (メタ) アクリレートとしては、市販品として、例えばアロニックス M - 210、同 M - 240、同 M - 6200 (以上、東亜合成化学工業 (株) 製)、KAYARAD HDDA、同 HX - 220、同 R - 604 (以上、日本化薬 (株) 製)、V 260、V 312、V 335HP (以上、大阪有機化学工業 (株) 製) を挙げることができる。3 官能以上の (メタ) アクリレートとしては、市販品として、例えばアロニックス M - 309、同 M - 400、同 M - 405、同 M - 450、同 M - 7100、同 M - 8030、同 M - 8060、同 M - 402、同 M - 7200、同 TO - 1190、同 TO - 1190A、同 TO - 1190C、同 M - 8100 (以上、東亜合成化学工業 (株) 製)、KAYARAD TMPTA、同 DPCA - 20、同 DPCA - 30、同 DPCA - 60、同 DPCA - 120 (以上、日本化薬 (株) 製)、V - 295、V - 300、V - 360、V - GPT、V - 3PA、V - 400 (以上、大阪有機化学工業 (株) 製) を挙げることができる。

【0026】(D) 成分の使用割合は、(A) 成分 100 重量部に対して 50 重量部以下、特に 30 重量部以下であることが好ましい。このような割合で (D) 成分が含有されることにより、当該感放射線性樹脂組成物から得られる薄膜の平坦性、耐熱性、硬度等を向上させることができる。この割合が 50 重量部を超える場合には、(A) 成分のアルカリ可溶性樹脂に対する相溶が不十分となり、薄膜表面に膜荒れが生じることがある。

【0027】上記 (E) 成分であるエポキシ樹脂として

は、相溶性に影響がないかぎり限定されるものではないが、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレートを(共)重合した樹脂等を挙げることができる。これらの中では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等が好ましい。

【0028】(E)成分の使用割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して30重量部以下であることが好ましい。このような割合で(E)成分が含有されることにより、当該感放射線性樹脂組成物から得られる薄膜の平坦性、耐熱性、硬度等をさらに向上させることができる。この割合が30重量部を超える場合には、アルカリ可溶性樹脂に対する相溶が不十分となり、十分な塗膜形成能が得られない。

【0029】(F)成分である界面活性剤は、塗布性、平坦化性を向上させるために用いることができ、その具体例としては、例えばBM-1000(BM Chem 1e社製)、メガファックスF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フローラードFC-135、同FC-170C、フローラードFC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(旭硝子(株)製)、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190(東レシリコーン(株)製)で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。(F)成分の使用割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して5重量部以下、特に0.01~2重量部であることが好ましい。

【0030】さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物においては、基体との接着性を向上するために、添加剤として接着助剤を含有させることができる。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤を好適に用いることができる。ここに、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシラン化合物を意味し、その具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。接着助剤の使用割合は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して20重量部以下、特に0.05~10重量部である

ことが好ましい。

【0031】<感放射線性樹脂組成物および組成物溶液の調製>本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の(A)成分、(B)成分および必要に応じて含有されるその他の成分を均一に混合することによって調製することができ、通常、各成分を有機溶剤に溶解して組成物溶液として調製する。ここにおける有機溶剤としては、(A)成分、(B)成分および必要に応じて含有されるその他の成分を溶解し、かつこれらの成分と反応しないものであればよい。

【0032】このような有機溶剤の具体例としては、前述の単量体(a)乃至単量体(d)を重合することによって(A)成分であるアルカリ可溶性樹脂を得る際に用いられる重合溶媒として例示した化合物を挙げができる。

【0033】さらに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ペニシルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロノン、カプロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0034】これらの中では、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエステル類、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類を、各成分の溶解性および塗膜の形成のしやすさの点で好適に用いることができる。これらの有機溶剤は、単独で若しくは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0035】また、組成物溶液の調製においては、例えばアルカリ可溶性樹脂の溶液、1,2-キノンジアジド化合物およびその他の成分の溶液をそれぞれ別個に調製し、例えば使用する直前にこれらの成分を所定の割合で混合してもよい。組成物溶液は、例えば孔径0.2 μm のミリポアフィルター等を用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0036】<薄膜の形成>本発明の感放射線性樹脂組成物を用いることにより、例えば次のようにして薄膜を形成することができる。

(1) 調製した組成物溶液を基板表面に塗布し、ブリベークを行うことにより溶剤を除去して感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成する。

(2) 形成された塗膜に所定のパターンのマスクを介し

11

て、放射線を照射した後、現像液を用いて現像処理して放射線の照射部分を除去することによりバターニングを行う。

【0037】以上において、組成物溶液の塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件としては、各成分の種類、使用割合等によつても異なるが、通常60～110℃で30秒間～15分間程度である。現像処理に用いられる現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ビロール、ビペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を用いることができる。また、上記のアルカリ類の水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液、または本発明の組成物を溶解する各種有機溶媒を現像液として使用することができる。さらに、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等を利用することができる。

【0038】(3) 現像処理後に、流水洗浄によるリンス処理を行い、例えば圧縮空気や圧縮窒素で風乾し、その後、薄膜の透明性を向上させるため、基体表面の全面に、例えば紫外線を照射し、そして、ホットプレート、オーブン等の加熱装置によりポストペークを行う。ここにおけるポストペークの温度条件としては、例えば150～250℃である。このようにして、解像度が高く、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、硬度等の諸性能に優れた薄膜を形成することができる。

【0039】上記(1)および(3)の工程で用いられる放射線としては、例えばg線(波長436nm)、i線(波長365nm)等の紫外線、KrFエキシマーライザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線が挙げられ、これらの中では、g線およびi線が好ましいものとして挙げられる。

【0040】本発明の感放射線性樹脂組成物の好ましい態様は次のとおりである。

(1) (A) (a) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物に由来する構成成分5～50重量%、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成成分10～90重量%、(c) その他のモノオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分10～70重量%、および(d) 共役ジオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分3～30重量%からなるアルカリ可溶性樹脂100重量部と、(B) 1, 2-キノンジアジド化合物5～100重量部とを有機溶剤に溶解したことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

12
リ可溶性樹脂100重量部と、(B) 1, 2-キノンジアジド化合物5～100重量部とを有機溶剤に溶解したことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

(2) (A) (a) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物に由来する構成成分5～50重量%、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成成分10～90重量%、(c) その他のモノオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分10～70重量%、および(d) 共役ジオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分3～30重量%からなるアルカリ可溶性樹脂100重量部と、(B) 1, 2-キノンジアジド化合物5～100重量部と、(E) エポキシ樹脂5～30重量部と、(F) 界面活性剤0.01～1重量部とを有機溶剤に溶解したことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

(3) (A) (a) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物に由来する構成成分5～50重量%、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成成分10～90重量%、(c) その他のモノオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分10～70重量%、および(d) 共役ジオレフィン系不飽和化合物に由来する構成成分3～30重量%からなるアルカリ可溶性樹脂100重量部と、(B) 1, 2-キノンジアジド化合物5～100重量部と、(C) 感熱性酸生成化合物3～50重量部と、(D) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物0～50重量部と、(E) エポキシ樹脂5～30重量部と、(F) 界面活性剤0.01～1重量部とを有機溶剤に溶解したことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

(4) また、上記の(1)～(3)の感放射線性樹脂組成物によれば、これを電子部品に塗布して放射線を照射することにより硬化されてなる薄膜を提供することができる。

【0041】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】《アルカリ可溶性樹脂の合成》

＜合成例1＞ドライアイス/メタノール還流冷却器を具えたフラスコを用い、このフラスコ内を窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したプロピレンジコールメチルエーテルアセテート溶液459.0gをフラスコ内に仕込んだ。次いで、単量体(a)としてメタクリル酸45.0gと、単量体(b)としてメタクリル酸グリシル90.0gと、単量体(c)としてステレン22.5gおよびシクロヘキシルメタクリレート45.0gと、単量体(d)として1, 3-ブタジエン22.5gとを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持して単量体を共重合し、その後、80℃で1時間加熱することにより重合率は約95%である。

合を終結させ、アルカリ可溶性樹脂を得た。このアルカリ可溶性樹脂を濃度が25重量%となるようプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解し、アルカリ可溶性樹脂溶液を調製した。以上において、得られたアルカリ可溶性樹脂における各単量体の共重合割合は、単量体(a)が20重量%、単量体(b)が40重量%、単量体(c)が30重量%、単量体(d)が10重量%である。

【0043】<合成例2>ドライアイス/メタノール還流冷却器を具えたフラスコを用い、このフラスコ内を窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解した3-メトキシプロピオン酸メチル溶液459.0gをフラスコ内に仕込んだ。次いで、単量体(a)としてメタクリル酸33.75gと、単量体(b)としてメタクリル酸グリシル101.25gと、単量体(c)としてスチレン11.25gおよびペンジルメタクリレート56.25gと、単量体(d)として1, 3-ブタジエン22.5gとを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持して単量体を共重合し、その後、90℃で1時間加熱することにより重合を終結させ、アルカリ可溶性樹脂を得た。このアルカリ可溶性樹脂を濃度が25重量%となるよう3-メトキシプロピオン酸メチルに溶解し、アルカリ可溶性樹脂溶液を調製した。以上において、得られたアルカリ可溶性樹脂における各単量体の共重合割合は、単量体(e)が15重量%、単量体(b)が45重量%、単量体(c)が30重量%、単量体(d)が10重量%である。

【0044】<合成例3>ドライアイス/メタノール還流冷却器を具えたフラスコを用い、このフラスコ内を窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gをフラスコ内に仕込んだ。次いで、単量体(a)としてメタクリル酸49.5gと、単量体(b)としてメタクリル酸グリシル90.0gと、単量体(b)としてスチレン12.37gおよびα-メチルスチレン56.25gと、単量体(d)として1, 3-ブタジエン16.88gとを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持して単量体を共重合し、その後、90℃で1時間加熱することにより重合を終結させ、アルカリ可溶性樹脂を得た。このアルカリ可溶性樹脂を濃度が25重量%となるようエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、アルカリ可溶性樹脂溶液を調製した。以上において、得られたアルカリ可溶性樹脂における各単量体の共重合割合は、単量体(a)が22重量%、単量体(b)が40重量%、単量体(c)が30.5重量%、単量体(d)が7.5重量%である。

【0045】<合成例4>ドライアイス/メタノール還

流冷却器を具えたフラスコを用い、このフラスコ内を窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gをフラスコ内に仕込んだ。次いで、単量体(a)として無水マレイン酸45.0gと、単量体(b)としてメタクリル酸グリシル67.5gと、単量体(c)としてスチレン22.5gおよびジシクロペントニルメタクリレート67.5gと、1, 3-ブタジエン22.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持して単量体を共重合し、その後、90℃で1時間加熱することにより重合を終結させ、アルカリ可溶性樹脂を得た。このアルカリ可溶性樹脂を濃度が25重量%となるようジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、アルカリ可溶性樹脂溶液を調製した。以上において、得られたアルカリ可溶性樹脂における各単量体の共重合割合は、単量体(a)が20重量%、単量体(b)が30重量%、単量体(c)が40重量%、単量体(d)が10重量%である。

【0046】<合成例5>ドライアイス/メタノール還流冷却器を具えたフラスコを用い、このフラスコ内を窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解した2-ヒドロキシプロピオン酸エチル溶液459.0gをフラスコ内に仕込んだ。次いで、単量体(a)としてメタクリル酸45.0gと、単量体(b)としてメタクリル酸-6, 7-エボキシヘプチルグリシル90.0gと、単量体(c)としてp-メトキシスチレン22.5gおよび2-メチルシクロヘキシルアクリレート56.25gと、単量体(d)として1, 3-ブタジエン11.25gとを仕込んだ後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持して単量体を共重合し、その後、90℃で1時間加熱することにより重合を終結させ、アルカリ可溶性樹脂を得た。このアルカリ可溶性樹脂を濃度が25重量%となるよう2-ヒドロキシプロピオン酸エチルに溶解し、アルカリ可溶性樹脂溶液を調製した。以上において、得られたアルカリ可溶性樹脂における各単量体の共重合割合は、単量体(a)が20重量%、単量体(b)が40重量%、単量体(c)が35重量%、単量体(d)が5重量%である。

【0047】<比較合成例1>合成例1において、単量体(d)である1, 3-ブタジエンを用いなかったこと以外は同様にして比較用の共重合体を得、共重合体溶液を調製した。

【0048】<比較合成例2>合成例1において、単量体(d)である1, 3-ブタジエンの仕込み量を2.0gに変更したこと以外は同様にして共重合体を得、共重合体溶液を調製した。この共重合体における各単量体の共重合割合は、単量体(a)が22重量%、単量体(b)が44重量%、単量体(c)が33重量%、単量体

15

体 (d) が 1 重量% である。

【0049】<比較合成例 3>合成例 1において、単量体 (d) である 1, 3-ブタジエンの仕込み量を 100 g に変更したこと以外は同様にして共重合体を得、共重合体溶液を調製した。この共重合体における各単量体の共重合割合は、単量体 (a) が 15 重量%、単量体 (b) が 30 重量%、単量体 (c) が 22 重量%、単量体 (d) が 33 重量% である。

【0050】<実施例 1>

【組成物溶液の調製】合成例 1 で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液 100 g (アルカリ可溶性樹脂 25 g) を 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル 13. 64 g で希釈した後、この溶液に (B) 成分として 1, 1, 3-トリス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル 4. 0 g と、(E) 成分として「エピコート 152 (油化シェルエポキシ(株)製)」2. 5 g と、接着助剤としてターグリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1. 25 g と、を溶解し、孔径 0. 22 μm のミリポアフィルターで濾過することにより組成物溶液 1 を得た。

【0051】【塗膜の形成】シリコン基板上にスピナナーを用いて、組成物溶液 1 を塗布した後、80°C で 5 分間ホットプレート上でブリーフして膜厚 2. 0 μm の塗膜を形成した。

【0052】【放射線照射処理および現像処理】得られた塗膜に所定のパターンのマスクを介して、365 nm における光強度が 10 mW/cm² である紫外線を空气中で 20 秒間照射した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0. 14 重量% 水溶液により 25°C で 1 分間現像処理を行った後、超純水で 1 分間リーン処理した。これにより、4. 0 μm × 4. 0 μm の大きさの解像度でポジ型の硬化膜を形成することができた。その後、全面に 365 nm における光強度が 10 mW/cm² である紫外線を空气中で 30 秒間照射した。

【0053】【ポストブレーフ】この硬化膜が形成されたシリコン基板をホットプレート上で 170°C で 10 分間加熱することにより、硬化膜のポストブレーフを行い、加熱硬化膜を形成したシリコン基板を得た。

【0054】【耐熱性の評価】加熱硬化膜を形成したシリコン基板を 200°C のオーブンを用いて 1 時間加熱した後、加熱硬化膜の膜厚を測定した。そしてポストブレーフ後における加熱硬化膜の膜厚に対する残膜率を測定し、残膜率が 95 % を超える場合を○、残膜率が 90 ~ 95 % の範囲にある場合を△、残膜率が 90 % 未満の場合を×とした。結果を表 1 に示す。

【0055】【平坦性の評価】シリコン基板の代わりに、1. 0 μm の段差を有するシリコン酸化膜基板を用いたこと以外は、前記と同様にして加熱硬化膜を形成し、接触式の膜厚測定器を用いて、加熱硬化膜の段差を

16

測定した。結果を表 1 に示す。

【0056】【透明性の評価】シリコン基板の代わりにガラス基板「コーニング 7059 (コーニング社製)」を用いたこと以外は上記と同様にして加熱硬化膜を形成したガラス基板を得た。次いで、得られたガラス基板の透過率を分光光度計「150-20 型ダブルビーム (日立製作所製)」を用いて 400 ~ 800 nm の波長で測定した。このとき最低透過率が 90 % を超える場合を○、85 ~ 90 % の範囲にある場合を△、90 % 未満である場合を×とした。結果を表 1 に示す。

【0057】【耐熱変色性の評価】加熱硬化膜を形成したガラス基板を 200°C のオーブンで 1 時間加熱した後、このガラス基板の透過率を分光光度計「150-20 型ダブルビーム」を用いて 400 ~ 800 nm の波長で測定し、加熱処理後における透過率の変化を求めた。変化率が 5 % 未満の場合を○、5 ~ 10 % の範囲にある場合を△、10 % を超える場合を×とした。結果を表 1 に示す。

【0058】<実施例 2>合成例 1 で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液の代わりに合成例 2 で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして組成物溶液 2 を得た。この組成物溶液 2 を用い、現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 1. 0 重量% 水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行ったところ、4. 0 μm × 4. 0 μm の大きさの解像度でポジ型の硬化膜を形成することができた。また、加熱硬化膜について実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0059】<実施例 3>合成例 1 で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液の代わりに合成例 3 で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして組成物溶液 3 を得た。この組成物溶液 3 を用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行ったところ、4. 0 μm × 4. 0 μm の大きさの解像度でポジ型の硬化膜を形成することができた。また、加熱硬化膜について実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0060】<実施例 4>合成例 1 で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液の代わりに合成例 4 で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして組成物溶液 4 を得た。この組成物溶液 4 を用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行ったところ、4. 0 μm × 4. 0 μm の大きさの解像度でポジ型の硬化膜を形成することができた。また、加熱硬化膜について実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0061】<実施例 5>合成例 1 で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液の代わりに合成例 5 で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして組成物溶液 5 を得た。この組成物溶液 5 を用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行ったところ、4. 0 μm × 4. 0 μm の大きさの解像度でポジ型の硬化膜を形

成することができた。また、加熱硬化膜について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0062】<実施例6> (B) 成分として、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルの代わりに、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルを用いたこと以外は実施例1と同様にして組成物溶液6を得た。この組成物溶液6を用い、現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.1重量%水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、4.0 μm × 4.0 μmの大きさの解像度でポジ型の硬化膜を形成することができた。また、加熱硬化膜について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0063】<実施例7>エポキシ樹脂として、「エピコート828」の代わりに「エポライト100MF(共栄社油脂(株)製)」を用いたこと以外は実施例1と同様にして組成物溶液7を得た。この組成物溶液7を用い、現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.08重量%水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、4.0 μm × 4.0 μmの大きさの解像度でポジ型の硬化膜を形成することができた。また、加熱硬化膜について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0064】<実施例8> (B) 成分として、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル4.0 gの代わりに、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル2.0 g、および2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル2.0 gを用いたこと以外は実施例1と同様にして組成物溶液8を得た。この組成物溶液8を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、4.0 μm × 4.0 μmの大きさの解像度でポジ型の硬化膜を形成す

ることができた。また、加熱硬化膜について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0065】<実施例9～16>実施例1～8において、(F) 成分として「SH-28PA(東レシリコン(株)製)」0.00625 gを添加して組成物溶液9～組成物溶液16を調製したこと以外は、同様の操作を行ったところ、それぞれ4.0 μm × 4.0 μmの大きさの解像度でポジ型の硬化膜を形成することができた。また、加熱硬化膜について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0066】<実施例17, 18>実施例1において、(C) 成分として「サンドエイドSI-L80(三新化学工業製)」0.25 gをさらに添加したこと以外は実施例1と同様にして組成物溶液17を得た。実施例1において、(D) 成分として「アロニックスM-405(東亞合成化学工業(株)製)」2.5 gをさらに添加したこと以外は実施例1と同様にして組成物溶液18を得た。これらの組成物溶液17および組成物溶液18を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、それぞれ4.0 μm × 4.0 μmの大きさの解像度でポジ型の硬化膜を形成することができた。また、加熱硬化膜について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0067】<比較例1～3>合成例1で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液の代わりに比較合成例1～3で得られた共重合体溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてそれぞれ比較用の組成物溶液19～21を得た。なお、比較例1は、単量体(d)に由来する構成成分を含まないアルカリ可溶性樹脂を用いた例であり、比較例2は、単量体(d)に由来する構成成分が3重量%未満であるアルカリ可溶性樹脂を用いた例であり、比較例3は、単量体(d)に由来する構成成分が30重量%を超えるアルカリ可溶性樹脂を用いた例である。これらの組成物溶液19～21を用いたこと以外は実施例1と同様の操作、評価を行った。結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

	解像度 (μ m)	耐熱性	平坦性 (μ m)	透明性	耐熱変 色性
実施例1	4	○	0.1	○	○
実施例2	4	○	0.1	○	○
実施例3	4	○	0.1	○	○
実施例4	4	○	0.1	○	○
実施例5	4	○	0.1	○	○
実施例6	4	○	0.1	○	○
実施例7	4	○	0.1	○	○
実施例8	4	○	0.1	○	○
実施例9	4	○	0.1	○	○
実施例10	4	○	0.1	○	○
実施例11	4	○	0.1	○	○
実施例12	4	○	0.1	○	○
実施例13	4	○	0.1	○	○
実施例14	4	○	0.1	○	○
実施例15	4	○	0.1	○	○
実施例16	4	○	0.1	○	○
実施例17	4	○	0.1	○	○
実施例18	4	○	0.1	○	○
比較例1	1.0	○	0.3	○	○
比較例2	9	○	0.2	○	○
比較例3	4	×	0.1	△	×

【0069】

透明性等の諸性能に優れたパターン状薄膜を容易に形成

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物によれば 30 することができる。

ば、解像度が高く、しかも、絶縁性、平坦性、耐熱性、

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 4
H 01 L 21/312

識別記号

府内整理番号

F I

H 01 L 21/312

技術表示箇所

D

(72) 発明者 別所 信夫

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内